

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/20425 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 35/634,  
35/486, A61K 6/027

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08837

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Juli 2001 (31.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 44 605.1 8. September 2000 (08.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
GMBH [DE/DE]; Weberstr. 5, 76133 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINDER, Joachim  
[DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 10, 76344 Eggenstein-Leopold-  
shafen (DE). HAUßELT, Jürgen [DE/DE]; Mozartstr.  
20, 76726 Germersheim (DE). RITZHAUPT-KLEISSL,

Hans-Joachim [DE/DE]; Odenwaldstrasse 7, 69190  
Walldorf (DE). HONNEF, Kirsten [DE/DE]; Auf der  
Bleiche 24, 79110 Freiburg (DE). RAY, Sikha [DE/DE];  
Georg-Friedrich-Str. 34, 76131 Karlsruhe (DE). HEN-  
NIGE, Volker [DE/DE]; In der Miere 63, 46282 Dorsten  
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE GMBH; Stabsabteilung Patente und  
Lizenzen, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

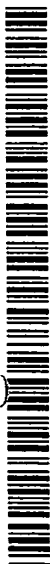
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MOULDING COMPOUND, USE THEREOF AND A METHOD FOR PRODUCING AN OXIDE-CERAMIC SINTERED BODY

(54) Bezeichnung: FORMMASSE, DEREN VERWENDUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES OXIDKERAMISCHEN SINTERKÖRPERS

(57) Abstract: The aim of the invention is to provide a sintering mixture that can be used as a moulding compound, does not shrink, or has a selectable shrinkage factor and to a method for producing a corresponding sintered oxide-ceramic body. The moulding compound consists of an intermetallic compound and a wax. In the method for producing an oxide-ceramic sintered body, a green body is produced from a moulding compound of this type, is dewaxed and is then sintered in an oxidising atmosphere to form a ceramic sintered body. The moulding compound is suitable for producing dentures and dental fillings.

(57) Zusammenfassung: Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine schrumpffrei oder mit einem frei wählbaren Schrumpf sinternde, als Formmasse einsetzbare Mischung und ein Verfahren zur Herstellung eines entsprechend sinternden oxidkeramischen Körpers vorzuschlagen. Die Formmasse besteht aus einer intermetallischen Verbindung und einem Wachs. Bei dem Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers wird aus einer solchen Formmasse ein Grünkörper geformt, entwacht und unter oxidierender Atmosphäre zu einem keramischen Sinterkörper gesintert. Die Formmasse eignet sich zur Herstellung von Zahnersatz und Zahnfüllungen.



WO 02/20425 A1

## Formmasse, deren Verwendung und Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers

Die Erfindung betrifft eine Formmasse gemäß dem ersten Patentanspruch, deren Verwendung gemäß den Ansprüchen 7 und 8 und ein Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers gemäß dem sechsten Patentanspruch.

Eine Mischung und ein Verfahren zur Herstellung von schrumpffreien Keramiken sind aus der DE 195 47 129 C1 bekannt. Die hier beschriebene Mischung besteht aus einer pulverförmigen Oxidkeramik, einer pulverförmigen intermetallischen Verbindung und einem siliciumorganischen Polymer. Aus dieser Mischung läßt sich ein Grünkörper formen, der in einer oxidierenden Atmosphäre schrumpffrei gesintert werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist, die bekannte Mischung so abzuwandeln, daß sie sich besser als Formmasse, insbesondere als Niederdruck-Spritzgießmasse, einsetzen läßt. Außerdem soll ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines schrumpffreien Sinterkörpers und eine Verwendungsmöglichkeit für die Formmasse vorgeschlagen werden.

Die Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 beschriebene Formmasse und das in Anspruch 6 angegebene Verfahren gelöst. Die Ansprüche 7 und 8 betreffen die Verwendung der Formmassen. Die übrigen Ansprüche beschreiben bevorzugte Ausführungsformen der Formmasse.

Erfindungsgemäß wird das in der eingangs zitierten DE 195 47 129 C1 vorgeschlagene siliciumorganische Polymer ganz oder teilweise durch ein Wachs, vorzugsweise ein Paraffin, ersetzt. Dabei kann zwar, wie bei der bekannten Mischung, eine Oxidkeramik als dritte Komponente neben der intermetallischen Verbindung und dem Wachs vorhanden sein; oxidkeramische Sinterkörper lassen sich jedoch auch ausgehend von der intermetallischen Verbindung allein mit dem Wachs herstellen.

Die Definition von Wachsen findet sich in der Compact Disc: Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag 1995. Grundsätzlich eignen sich alle unter diese Definition fallenden und hier aufgezählten Wachse zur Herstellung der Formmassen; besonders geeignet sind jedoch Paraffine.

Soll die Formmasse zu einer Oxidkeramik mit hoher Festigkeit gesintert werden, ist eine hohe Sinterdichte, vorzugsweise eine Dichte von mehr als 95 % der theoretisch erreichbaren Dichte, erforderlich. Hierfür müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

(i) Hoher Füllstoffgehalt in der Formmasse.

Dies wird erreicht durch eine Oberflächenmodifikation der intermetallischen Phase, insbesondere durch eine Umhüllung mit einem Silan.

(ii) Hohe Sinterdichte.

Eine hohe Sinterdichte kann durch Zugabe von Sinterhilfsmitteln, z. B. anorganische Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie  $\text{Li}_2\text{O}$  erreicht werden.

Die Zusammensetzung der Formmasse, d. h. die Anteile an intermetallischer Phase, Wachs und ggf. der Oxidkeramik werden gemäß der eingangs zitierten DE 195 47 129 C1 so gewählt, daß der Sinterschrumpf des in einer oxidierenden Atmosphäre zu einer Oxidkeramik gesinterten Körpers entweder minimiert oder auf einen vorgegebenen Wert eingestellt werden kann. Somit lassen sich aus der Formmasse schrumpffreie Sinterkörper oder solche mit einem vorgewählten Schrumpf herstellen.

Die Formmasse weist gegenüber der aus der eingangs zitierten DE 195 47 129 C1 den wesentlichen Vorteil auf, daß Wachse, insbesondere Paraffine, erheblich billiger sind als siliciumorganische Polymere. Daneben ergeben sich weitere vorteilhafte Eigenschaften:

- die Möglichkeit, auf die Oxidkeramik ganz zu verzichten,
- eine verbesserte Handhabbarkeit,
- eine niedrigere Verarbeitungstemperatur (von Raumtemperatur

bis ca. 80°C),

- hoher Füllgrad an intermetallischer Phase,
- lösungsmittelfrei gieß- oder spritzbar,
- in einem Abdruckverfahren einsetzbar zur Herstellung detailgenauer Replikate.

Mit der Formmasse lassen sich somit durch Spritzgießen, insbesondere durch Niederdruck-Spritzgießen oder Heißgießen, durch plastische Abformung oder durch Replikations-, Wachsabdruck- oder andere bekannte Modellierungsverfahren Grünkörper besonders hoher Qualität herstellen, die durch die bekannte Mischung und das bekannte Verfahren nicht erhältlich sind.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird nach der Herstellung des Grünkörpers etwa bei Temperaturen von 40°C bis 200°C das Wachs ausgeschmolzen, wobei das ausfließende flüssige Wachs aufgefangen und bei Bedarf erneut eingesetzt werden kann. Durch den hohen Füllstoffgehalt, der z. B. durch die Silanisierung der intermetallischen Phase erreicht werden kann, ergibt sich eine besonders enge Verzahnung der Pulverpartikel miteinander, die bewirkt, daß der entwachste Grünkörper formgetreu erhalten bleibt.

Nach dem Entwachsungsprozeß werden die Grünlinge in einer oxidierenden (sauerstoffhaltigen) Atmosphäre in an sich bekannter Weise schrumpffrei zu Oxidkeramik-Körpern gesintert. Die maximalen Sintertemperaturen bei der Aufheizung in der oxidierenden Atmosphäre können dabei zwischen 1000°C und 1650°C liegen.

Wegen der hohen Formtreue, die mit der Formmasse und dem Verfahren erreichbar sind, eignet sich die Formmasse insbesondere zum Einsatz im Dentalbereich, d. h. für feststehenden Zahnersatz und keramische Zahnfüllungen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert. In beiden Fällen werden keramische Bauteile erhalten, deren Dimension sich praktisch nicht vom

Grünkörper unterscheidet und die somit schrumpffrei sintern.

#### Beispiel 1

75,42 g Zirkoniumsilicid werden 2 Stunden lang in Ethanol attritiert. Anschließend werden 74,58 g tetragonal stabilisiertes Zirkoniumdioxid zugefügt und die Mischung eine weitere Stunde im Attritor mischgemahlen. Die Pulvermischung wird im Vakuum getrocknet und anschließend bei 120°C 2 Stunden lang im Trockenschrank belassen.

9,666 g Paraffin und 1,568 g PEG(2)stearylether (PEG: Polyethylenglycol) werden bei 80°C aufgeschmolzen. In diese Wachsmischung werden 100 g der vorbereiteten Pulvermischung eingerührt und für weitere 3 Stunden bei 90°C homogenisiert.

Die entstehende Masse läßt sich bei 120°C leicht in Silikonformen blasenfrei abformen. Die entformten Grünlinge werden bei 500°C rißfrei entbindert und die so entstandenen Braunlinge bei 1550°C zum fertigen Bauteil dichtgesintert.

#### Beispiel 2

Die wie in Beispiel 1 vorbereitete Pulvermischung wird vor der Verarbeitung zur Heißgießmasse vorbehandelt.

Dazu werden 285 ml Ethanol mit 15 ml entionisiertem Wasser und 3 ml Essigsäure versetzt und gerührt. Anschließend werden 5,59 g n-Octyltriethoxysilan zugegeben. In die klare Lösung werden 100 g der wie in Beispiel 1 vorbereiteten Pulvermischung eingerührt und 30 Minuten in Suspension gehalten. Anschließend wird das Pulver wiederum im Vakuum getrocknet und bei 120°C für 2 Stunden im Trockenschrank belassen. Es folgt die Weiterverarbeitung zur heißgießfähigen Formmasse wie in Beispiel 1 beschrieben.

**Patentansprüche:**

1. Formmasse bestehend aus
  - a) einer intermetallischen Verbindung und
  - b) einem Wachs.
2. Formmasse nach Anspruch 1 mit einer Oxidkeramik als zusätzlicher Komponente.
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Zusatz von  $\text{Li}_2\text{O}$  als Sinterhilfe.
4. Formmasse nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei der die intermetallische Verbindung oberflächlich mit einem Silan überzogen ist.
5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit Paraffin als Wachs.
6. Verfahren zur Herstellung eines oxidkeramischen Sinterkörpers, bei dem
  - a) eine homogene Mischung aus einer pulverförmigen intermetallischen Verbindung und einem Wachs hergestellt,
  - b) aus der homogenen Mischung ein Grünkörper geformt,
  - c) der Grünkörper entwächst und
  - d) unter einer oxidierenden Atmosphäre zu einem keramischen Sinterkörper gesintert wird.
7. Verwendung der Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung eines Zahnersatzes.
8. Verwendung der Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung einer Zahnfüllung.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

EPO/LP 01/08837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C04B35/634 C04B35/486 A61K6/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C04B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 184 (C-0709), 13 April 1990 (1990-04-13) & JP 02 030656 A (KAWASAKI REFRACT CO LTD), 1 February 1990 (1990-02-01) abstract	1,2,5,6
Y	DE 195 47 129 C (KARLSRUHE FORSCHZENT) 2 January 1997 (1997-01-02) cited in the application claims 1,7	1-8
Y	DE 44 07 760 A (BAYER AG) 14 September 1995 (1995-09-14) claims 1,7 page 2, line 29 - line 35	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2001

Date of mailing of the international search report

09/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/08837

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 02030656	A	01-02-1990	NONE	
DE 19547129	C	02-01-1997	DE 19547129 C1 AT 187426 T DE 59603853 D1 EP 0779259 A1	02-01-1997 15-12-1999 13-01-2000 18-06-1997
DE 4407760	A	14-09-1995	DE 4407760 A1	14-09-1995



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nr. Internationales Aktenzeichen

101/01/08837

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C04B35/634 C04B35/486 A61K6/027

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 184 (C-0709), 13. April 1990 (1990-04-13) & JP 02 030656 A (KAWASAKI REFRACT CO LTD), 1. Februar 1990 (1990-02-01) Zusammenfassung	1,2,5,6
Y	DE 195 47 129 C (KARLSRUHE FORSCHZENT) 2. Januar 1997 (1997-01-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7	1-8
Y	DE 44 07 760 A (BAYER AG) 14. September 1995 (1995-09-14) Ansprüche 1,7 Seite 2, Zeile 29 - Zeile 35	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/11/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abzeichen

F01, EP 01/08837

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 02030656	A	01-02-1990	KEINE		
DE 19547129	C	02-01-1997	DE	19547129 C1	02-01-1997
			AT	187426 T	15-12-1999
			DE	59603853 D1	13-01-2000
			EP	0779259 A1	18-06-1997
DE 4407760	A	14-09-1995	DE	4407760 A1	14-09-1995